분말 응집도가 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향

한정우 · 김병국 · 제해준[†]

한국과학기술연구원 에너지재료연구단

Effect of Degree of Particle Agglomeration on the Dielectric Properties of BaTiO₃/Epoxy Composites

Jeong-Woo Han, Byung-Kook Kim and Hae-June Je[†]

Center for Energy Materials Research, KIST, Seoul 136-791, Korea

(2008년 7월10일 접수 : 2008년 10월 7일 최종수정 : 2008년 10월 10일 채택)

Abstract BaTiO₃/epoxy composites can be applied as the dielectric materials for embedded capacitors. The effects of the degree of BaTiO₃ particle agglomeration on the dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites were investigated in the present study. The degree of particle agglomeration was controlled by the milling of the agglomerated particles. The size and content of the agglomerated BaTiO₃ particles decreased with an increase in the milling time. The dielectric constants and polarizations of BaTiO₃/epoxy composites abruptly decreased with the increase of the milling time. It was concluded that the dielectric constants and polarizations of BaTiO₃/epoxy composites decreased as the degree of particle agglomeration decreased. The degree of agglomeration of BaTiO₃ particles turned out to be a very influential factor on the dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites.

Key words BaTiO₃/epoxy composites, agglomeration, dielectric constant, capacitor.

1. 서 론

최근 전자부품의 경박단소화와 전자기적 고성능화를 위하여, 커패시터(capacitor, C), 저항(resistor, R), 인덕터(inductor, L)로 구별되는 수동소자에 대한 관심이 날로 증가하고 있다. 지금까지 소자의 소형화는 주로 능동소자 중심으로 이루어져 왔으나, 회로기판에서 수동소자가 차지하는 면적이 50% 이상으로 크기 때문에 수동소자의 집적화, 소형화에 더욱 관심이 높아지고 있다.¹⁾ 현재 수많은 수동소자들은 대부분의 경우 surface mounted devices (SMD) 개별형 부품 형태로 기판의 표면에 실장 되고 있다. 수동소자 내장기술이란 이러한 개별 수동소자들을 다층 인쇄회로기판(PCB)의 내부에 내장시키는 기술로서, 수동소자가 차지하던 면적을 줄일 수 있어 칩의 밀도를 높일 수 있을 뿐 아니라 조립단가의 감소, 패키징 효율 증가, 무게 감소 등의 수많은 효과를 기대할 수 있다.¹⁻⁴⁾ 특히, 수동소자의 60%를 차지하는 커패시터의 경우, 세라믹/고분자 복합체가 내장형 커패시터의 중요한 유전체 소재로 연구되어 왔다.¹⁻⁸⁾

내장형 커패시터용 세라믹/고분자 복합체에 관한 지금

까지의 연구들을 살펴보면, 세라믹 분말 재료로는 가장 잘 알려진 고유전율 재료로서 강유전체 특성을 가지고 있는 BaTiO₃가 가장 많이 쓰이고 있으며, 고분자 재료로는 PCB 재질과 친화력을 갖는 에폭시가 가장 많이 사용되고 있는 추세이다. 세라믹/고분자 복합체가 내장형 커패시터로 사용되기 위해서는 유전율이 높아야 한다. 세라믹/고분자 복합체의 유전율을 높이기 위해서는 유전율이 높은 고분자를 사용하거나, 세라믹 분말 함량을 높이는 것이다.⁴⁾ 예를 들면, 70 vol%의 BaTiO₃ 세라믹 분말과 유전율 6 이상의 에폭시를 사용하여 복합체의 유전율이 110에 도달한 결과가 보고되었다.⁵⁾ 또한 PMN-PT/BaTiO₃/에폭시 복합체의 세라믹 분말함량을 85%까지 높여 유전율을 150까지 높인 결과도 보고되었다.⁶⁾ 그러나 세라믹 분말함량을 높일 경우, 고분자가 갖는 공정 용이성이 줄게 되어 전극과의 접착력이나 열응력 신뢰도가 급격히 떨어지게 된다. 따라서 세라믹/고분자 복합체가 상업적으로 내장형 커패시터로 응용 가능한 세라믹 분말함량은 약 40 vol% 정도이고 이때의 복합체의 유전율은 30 정도에 지나지 않는다.⁷⁾

본 연구팀에서는 BaTiO₃/에폭시 복합체에서 BaTiO₃ 응집분말을 사용하여 분말함량 30 vol%에서 복합체의 유전율이 70 이상으로 높게 나타나는 것을 보고하였다.⁸⁾ 즉, 세라믹/고분자 복합체에서 세라믹 분말이 분산된 상태보다

[†]Corresponding author
E-Mail : hjje@kist.re.kr (H. J. Je)

서로 응집되어 연결된 상태에서 복합체의 유전율이 훨씬 커짐을 보여주었다.

본 연구에서는 분말 응집현상이 복합체의 유전 특성에 미치는 영향을 다른 각도에서 분석하기 위하여, 분말응집도가 복합체의 유전 특성에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 분쇄시간의 변화로 응집된 BaTiO₃ 분말의 크기를 조절하고, 응집분말의 크기가 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 BaTiO₃ 분말은 미국 Cabot사의 크기 200 nm의 나노분말이었으며, 이를 1000°C에서 1 시간 열처리하여 출발물질인 BaTiO₃ 분말 응집체를 준

비하였다. BaTiO₃ 분말의 응집도는 준비된 BaTiO₃ 분말 응집체를 해체시키는 분쇄시간으로 조절하였다. 즉, 응집해체 상태를 단계별로 분석하기 위하여 1000°C 열처리된 응집분말을 0.5, 1, 2, 5, 시간 분쇄시켜 복합체를 준비하였다.

고분자는 복합체 필름의 기지가 되는 것으로, 본 실험에서는 경화 이후에도 유연성을 지녀 취급이 편리하고 유전율이 4인 국도화학의 Urethane 변성 에폭시 UME-305를 사용하였다. 경화제로는 경화가 시작되는 온도가 높아 상온에서는 경화가 진행되지 않는 국도화학의 HN-2200을 이용하였다. HN-2200은 상온에서 액상 상태이며, 경화온도는 120~140°C로 알려져 있다. 유기용매로는 에폭시를 녹일 수 있는 능력이 크고, 끓는점이 80°C이고 휘발성이 강한 MEK (Methyl Ethyl Ketone) 와 점도 조절

Fig. 1. SEM micrographs of various BaTiO₃ powders. (a) heat-treated at 1000°C for 1 h before milling, and milled for (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h and (e) 5 h.

을 위해 끓는점이 110.8°C로 높은 Toluene을 1:1로 혼합하여 사용하였다.

에폭시와 경화제를 유기용매에 잘 녹인 후, BaTiO₃ 분말을 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 초음파를 이용해 1차 분산시킨 후, 90°C hot plate에서 교반시켜 재차 분산시킨다. 이때 용매도 휘발되어 날아간다. 어느 정도 시간이 지난 후, 적절한 점도를 갖게 되면 이형 필름위에 적당량을 덜어서 이형 필름으로 덮은 후 일축 가압성형하여 필름화 시킨다. 이를 120°C 오븐에서 6~9시간 경화시킨 후, 이형지 필름을 제거하여 BaTiO₃/에폭시 복합체 시편을 제작하였다. 이때 BaTiO₃ 분말 함량은 40 vol%로 고정하였다.

사용된 BaTiO₃ 분말의 결정구조는 X-ray diffractometer (Bruker Axs. D8 Advance.), 분말과 복합체의 미세구조는 SEM (S-3000H, HITACHI)으로 분석하였다. 복합체의 유전 특성을 측정하기 위하여 복합체 필름 상부와 하부에 sputtering 방식으로 지름 1 cm의 Au 전극을 입힌다. 시편의 정전용량(capacitance) 및 유전손실(tanδ)은 LCR meter (4263B, Hewlett Packard)와 dielectric test fixture (Agilent, 16451B)를 이용하여 측정하였으며, 주파수는 1 kHz로 고정하였다. 복합체의 P-E 이력곡선은 고전압 증폭기(609A, Trek) 및 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 -8 kV/mm~8 kV/mm 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 1000°C 1시간 열처리하여 응집된 BaTiO₃ 분말 및 이를 30분, 1시간, 2시간, 5시간동안 볼 밀링하여 응집체를 분쇄시킨 분말의 미세구조를 나타내었다. Fig 1(a)에서 1000°C 1시간 열처리된 분말 응집체의 확대사진을 보면, BaTiO₃ 분말들이 서로 잘 연결되어 있고 입자도 300 nm 이상으로 커졌음을 알 수 있다. 볼 밀링으로 응집체를 분쇄시킬 때, 분쇄시간이 길어질수록 응집체의 크기 및 양이 급격히 줄어들며, 5시간이 되면 응집체가 완전히 분쇄됨을 알 수 있다. 따라서 응집체의 분쇄시간에 따라 BaTiO₃ 분말응집도가 조절 가능한 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 분쇄 시 BaTiO₃ 분말의 결정상 변화를 확인하기 위하여 1000°C 열처리 분말과 1000°C 열처리 분말을 5시간 분쇄한 분말의 XRD 결과를 나타내었다. 두 개의 BaTiO₃ 분말은 정방정상 및 비슷한 tetragonality를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 분쇄 시 입자크기 변화에 의한 결정상의 변화는 거의 없다고 볼 수 있다.

Fig. 3에는 1000°C 1시간 열처리하여 응집된 BaTiO₃ 분말 및 이를 30분, 1시간, 2시간, 5시간동안 볼 밀링하여 응집체를 분쇄시킨 분말로 제조된 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전특성을 나타내었다. 분쇄하지 않은 응집분말로

Fig. 2. XRD diffraction patterns of BaTiO₃ powders heat-treated at 1000°C for 1 h and heat-treated at 1000°C for 1 h followed by milling for 5 h.

Fig. 3. Effect of milling time on (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of BaTiO₃/epoxy composites prepared using BaTiO₃ powders heat-treated at 1000°C for 1 h followed by milling.

제조된 복합체의 유전상수는 92로 높게 나타났다. 30분 분쇄한 분말로 제조된 복합체의 유전상수는 52로 급격

히 떨어졌다. 이후 응집분말의 분쇄시간이 증가됨에 따라 복합체의 유전상수는 서서히 떨어짐을 알 수 있다. 유전 손실 값은 응집분말의 분쇄시간에 큰 영향을 받지 않고, 분쇄시간이 길어질수록 약간 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4에는 1000°C 1시간 열처리하여 응집된 BaTiO₃ 분말 및 이를 30분, 1시간, 2시간, 5시간동안 볼 밀링하여 응집체를 분쇄시킨 분말로 제조된 BaTiO₃/에폭시 복합체의 미세구조를 나타내었다. Fig. 4(a)의 1000°C 열처리하여 분쇄하지 않은 응집분말로 제조된 복합체의 미세구조에서는 Fig. 1(a)에 관찰된 큰 응집체들이 발견되었다. 이러한 응집체 주위의 확대사진을 보면 BaTiO₃ 분말이 응집되어 서로 연결되어 있으며, 응집체 바깥쪽에 기지상인 에폭시가 관찰되며, 에폭시가 응집체 내부의 분말 사이의 공간에 스며들어 왔음을 알 수 있다. 응집분말의 분쇄시간이 길어질수록 복합체에서는 응집체들의 크기가

작아지며, 응집체의 양도 많이 줄어드는 것으로 나타났다. 5시간 분쇄한 분말로 제조된 복합체에서는 응집체가 완전히 사라졌으며, 세라믹 분말이 잘 분산된 일반적인 세라믹/고분자 복합체의 미세구조를 갖는 것으로 나타났다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 종합적으로 분석하면, 응집분말의 분쇄시간이 길어질수록 BaTiO₃/에폭시 복합체 내에 분말 응집체의 크기 및 양이 감소하여 복합체의 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 즉, BaTiO₃/에폭시 복합체에서 BaTiO₃ 분말 응집도가 감소하면 복합체의 유전상수가 급격히 감소한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 1000°C 1시간 열처리하여 응집된 BaTiO₃ 분말 및 이를 30분, 1시간, 2시간, 5시간동안 볼 밀링하여 응집체를 분쇄시킨 분말로 제조된 BaTiO₃/에폭시 복합체의 P-E 이력곡선을 나타내었다. 분쇄시간이 증가할수록 복합체의 분극값이 감소하며, 이력곡선의 기울기가

Fig. 4. SEM micrographs of BaTiO₃/epoxy composites prepared using BaTiO₃ powders (a) heat-treated at 1000°C for 1 h and heat-treated at 1000°C for 1 h followed by milling for (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h and (e) 5 h.

Fig. 5. P-E hysteresis loops of BaTiO₃/epoxy composites prepared using BaTiO₃ powders heat-treated at 1000°C for 1 h and heat-treated at 1000°C for 1 h followed by milling for various time.

감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 3에서 분쇄시간이 증가할수록 복합체의 유전상수가 떨어지는 결과와 일치한다.

결론적으로 BaTiO₃ 응집분말의 분쇄시간이 길어질수록, 즉 분말 응집도가 감소할수록 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전상수 및 분극값이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 세라믹/고분자 복합체의 병렬구조로 해석될 수 있다.⁸⁾ 일반적으로 세라믹/고분자 복합체에서 세라믹 상이 전계방향과 평행하게 전극과 연결되는 병렬구조를 가지는 복합체의 유전상수가 세라믹 분말이 분산된 복합체의 유전상수보다 큰 것은 잘 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 4(a)의 응집분말로 제조된 BaTiO₃/에폭시 복합체의 미세구조에서, 응집체내의 BaTiO₃ 입자들이 연결되어 있으며 응집체들도 삼차원적으로 서로 연결되어 있기 때문에 병렬구조를 갖는 것으로 해석할 수 있다. 응집체가 해체됨에 따라 복합체의 미세구조는 병렬구조에서 급격히 벗어나게 된다. 따라서 복합체의 유전상수는 급격히 감소하게 되며 궁극적으로 분말이 분산된 일반 복합체의 유전상수 값에 도달하게 된다. 비슷한 개념으로, 세라믹/고분자 복합체에서 분말이 응집되어 있는 경우, 저 임피던스 경로가 생성되어 이를 통해 더 많은 전기적 흐름(electrical flux)이 발생하여 복합체의 유전상수가 커지는 것으로 해석할 수 있다.¹⁰⁾

이상과 같이 세라믹/고분자 복합체에서 세라믹 분말의 응집도가 복합체의 유전상수에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있다.

4. 결 론

분말 응집현상이 복합체의 유전 특성에 미치는 영향을 다른 각도에서 분석하기 위하여, 응집된 BaTiO₃ 분말의 분쇄 시간에 따른 분말 특성이 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다. BaTiO₃ 응집분말의 분쇄시간이 길어질수록, 즉 분말 응집도가 감소할수록 BaTiO₃/에폭시 복합체의 유전상수 및 분극값이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 결론적으로 세라믹/고분자 복합체에서 세라믹 분말의 응집도가 복합체의 유전상수에 영향을 미치는 중요한 인자로 나타났다. 이러한 결과는 내장형 커패시터로 사용하기 위한 고 유전상수 세라믹/고분자 복합체를 개발하기 위한 요소기술로 활용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 차세대신기술개발사업의 ‘시너지형 복합기능 소재개발’ 사업비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Prymark, Fundamentals of Microsystems Packaging, p.420, ed. R. R. Tummala, Mcgraw-Hill Book Company, New York, USA, (2001).
2. S. -D. Cho, J. -Y. Lee and K. -W. Paik, J. Micro. & Packaging Soc. (in Korean), **8**(4), 59 (2001).
3. H. Y. Lee, J. Micro. & Packaging Soc. (in Korean), **9**(2), 55 (2002).
4. S. K. Bhattacharya and R. R. Tummala, J. Mater. Sci : Materials in Electronics, **11**(3), 253 (2000).
5. Y. Rao, S. Ogita, P. Kohl and C. P. Wong, J. Appl. Polym. Sci., **83**(5), 1084 (2002).
6. Y. Lao and C. P. Wong, J. Appl. Polym. Sci., **92**, 2228 (2004).
7. J. Xu, S. K. Bhattacharya, P. Pramanik and C. P. Wong, J. Electron. Mater., **35**(11), 2009 (2006).
8. H. -J. Je, D. -W. Kim, J. -G. Park and B. -K. Kim, Submitted in J. Appl. Polym. Sci., (2008).
9. S. P. Mitoff, Advances in Materials Research, 3rd ed., p.305, ed. H. Herman, John Wiley, New York, USA, (1968).
10. J. Robertson and B. R. Varlow, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **12**(4), 779 (2005).